

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 37 09 852 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 09 852.7  
②2 Anmeldetag: 24. 3. 87  
④3 Offenlegungstag: 6. 10. 88

⑤1 Int. Cl. 4:  
H 01 F 1/28

H 01 F 1/06  
H 01 F 1/11  
H 01 F 10/00  
H 01 F 41/14  
B 01 F 17/00  
C 09 D 5/23  
C 09 J 3/00  
B 01 D 15/00  
B 01 D 20/28  
B 01 D 57/00

Behördenamt

DE 37 09 852 A 1

⑤1 // B01F 17/42,17/14,17/52,A01N 55/06,C08J 5/00,B01J 20/30,C12M 1/00,C01G 49/02

⑦1 Anmelder:

Silica Gel GmbH Adsorptions-Technik,  
Apparatebau; Pilgrim, Herbert, Dr., 1000 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:

Pilgrim, Herbert, Dr., 1000 Berlin, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 26 53 551  
DE 35 34 528 A1  
DE-OS 33 12 565  
DE-OS 32 28 477  
DE-OS 31 36 449  
DE-OS 30 27 012  
DE-OS 23 54 842  
DE-OS 21 51 425  
EP 2 06 516

DE-Z: VTB Verfahrenstechnik, 1984, H.8428, S.1840;  
DE-Z: Spektrum der Wissenschaften, Dez.1982,  
S.88-98;  
GB-Z: Endeavour, Vol.6, 1982, S.153-161;

⑤4 Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen und Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen, die aus feinverteilten superparamagnetischen Teilchen in einem flüssigen Dispersionsmittel und einer für die Stabilisierung und Eigenschaftsmodifizierung ausreichenden Menge eines Gemisches von oberflächenaktiven Substanzen, die mit der Oberfläche der Magnetteilchen chemisch verbunden sind, bestehen, ermöglichen die Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten mit neuen Eigenschaften, wie z. B. elektrischer Leitfähigkeit, Ionenaustauschereigenschaft, antimikrobielle Wirksamkeit.

DE 37 09 852 A 1

## Patentansprüche

1. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an feinverteilten superparamagnetischen Teilchen in einem flüssigen Dispersionsmittel und einer für die Stabilisierung und Eigenschaftsmodifizierung ausreichenden Menge eines Gemisches von oberflächenaktiven Substanzen, die mit der Oberfläche der superparamagnetischen Teilchen chemisch verbunden sind. 5
2. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die superparamagnetischen Teilchen aus Magnetmaterialien, wie  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe, Co, Ni, magnetischen Legierungen, bestehen und einen Durchmesser von 5 bis 50 nm besitzen. 15
3. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der superparamagnetischen Teilchen in den magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen zwischen 0,0001 und 20 Vol.-% beträgt. 20
4. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen über mindestens eine chemisch reaktive funktionelle Gruppe verfügen, wie Carboxyl-, Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, Sulfonat-, Silikat-, Borat-, Chromat-, Titanat-, Thiolgruppe, über die sie mit der Oberfläche der superparamagnetischen Teilchen chemisch verbunden sind. 30
5. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen neben den in Anspruch 4 enthaltenen reaktiven funktionellen Gruppen noch Molekülreste, wie: n- und iso-Alkyl-, halogenierte und perhalogenierte Alkylgruppen, aromatische oder kondensierte aromatische Gruppen, Phenylether- und Polyphenylethergruppen, ungesättigte n- und iso-Alkylgruppen, Polyethylenglykol-, Alkoxypropylenglykol-, Alkylaryloxypropylenglykol-, Aryloxypropylenglykol-, Dialkylaryloxypropylenglykol-, Polypropylenglykol-, Alkoxypropylenglykol-, Alkylaryloxypropylenglykol-, Arloxypropylenglykol-, Dialkylaryloxypropylenglykol-, Polyethylenglykolpolypropylenglykol-, Alkoxypropylenglykolpolypropylenglykol-, Alkylaryloxypropylenglykolpolypropylenglykol-, Dialkylaryloxypropylenglykolpolypropylenglykol-, Perfluorpolyethylenglykolpolypropylenglykol-, Perfluorpolyethylenglykolpolypropylenglykolgruppen. 35
6. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen aus phosphorsäure- und/oder carboxylgruppenhaltigen Kohlenhydraten bestehen. 40
7. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen antimikrobielle Substanzen, wie p-Aminophenylquecksilberacetat, 4-Carboxybutyl-Trimethylammoniumbromid, Tyrosolvin, Gramacidin, Polymyxin, Nystatin, Amphoterin B, enthalten, wobei diese Substanzen an phosphorsäure- oder carboxylgruppenhaltigen Kohlenhydraten gebunden sind. 45
8. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen aus ionogenen carboxylgruppenhaltigen Molekülen, wie 4-Carboxybutyl-Triphenylphosphoniumbromid, oder aus ionogenen phosphorsäurehaltigen Molekülen, wie 3-Chlor-2-Phosphorsäure-propyltrimethylammoniumchlorid, bestehen. 50
9. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen über zwei oder mehrere reaktive funktionelle Gruppen verfügen, wobei eine funktionelle Gruppe für die Bindung der oberflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche der Magnetteilchen dient und die restlichen funktionellen Gruppen, wie Hydroxyl-, Amin-, Aldehyd-, Oxiran-, Thiol-, Carboxyl-, 4,6-dichlortriazin-, Hydroxamsäure-, Isocyanat-, Acylazid-, Anhydrid-, Diazoniumsalz-, Iminocarbonat-, Vinylgruppen, für die Reaktion mit den Dispersionsmitteln oder für die Bindung von stoffbindenden oder stoffumwandelnden Substanzen dienen. 55
10. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenaktiven Substanzen aus Stoffgemischen der in den Ansprüchen 4 bis 9 genannten Substanzen bestehen. 60
11. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 4 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Magnetteilchen aus zwei Stabilisatorsubstanzen mit unterschiedlicher Polarität besteht. 65
12. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 4, 8 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Magnetteilchen aus einer Stabilisatorsubstanz und einer ionogenen oberflächenaktiven Substanz besteht.
13. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 4, 7 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Magnetteilchen aus einer Stabilisatorsubstanz und einer antimikrobiellen Substanz besteht.
14. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 4, 8 und 11, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Magnetteilchen aus zwei Stabilisatorsubstanzen unterschiedlicher Polarität und einer ionogenen oberflächenaktiven Substanz besteht.
15. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 4, 7 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Magnetteilchen aus zwei Stabilisatorsubstanzen unterschiedlicher Polarität und einer antimikrobiellen Substanz besteht.
16. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Dispersionsmittel stabile Flüssigkeiten, wie Paraffinöle, Olefine, Polyalphaolefine, Alkylaromaten, Dibenzyle, Benzyltoluole, Polypolyphenylether, Phenylmethylsilikonöle, Methylsilikonöle, Perfluorkohlenwasserstoffe, Polyethylenglykole, Perfluorpolyethylenglykole, Polyethylenpolypropylenglykole, Mono- oder Dialkoxypropylenglykole, Mo-

no- oder Dialkoxypolypropylenpolyglykole, Mono- oder Dialkylaryloxypropylenpolyglykole, Mono- oder Dialkylaryloxypropylenpolyglykole, Mono- oder Dialkoxypolyethylenglykolpolypropylenpolyglykole, gesättigte Diester, gesättigte Monoester, gesättigte Polyolester, Ketone, Äther, Ester, Wasser, bestehen.

17. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Dispersionsmittel reaktive Flüssigkeiten, wie Vinylbenzen, Divinylbenzen, Vinylchlorid, Acrylsäure, und -derivate, Methacrylsäure und -derivate, Epoxide, Isocyanate, Amine, Poliole, Aminoalkohole, Anhydride, Carbonsäuren, Alkohole, Aldehyde, Phenole, Nitrile, Alkylaminooxypolyglykolether, Alkylsäurealkanolamine, Carbonsäureamide, Aminoether oder flüssige niedermolekulare Oligomere oder Dispersionen und Lösungen von Polymeren, wie Epoxid-, Alkyd-, Polyurethan-, Polyacrylat-, Polymethacrylat-, ungesättigte und gesättigte Polyester-, Phenol-, Furan-, Vinylester-, Vinylidenchlorid-, Harnstoff-, Kohlenwasserstoff-, Sulfonamid-, Polyvinylacetal-, Polyvinylbutyral-, Polyvinylformalharze, Olefinmischpolymerisate, Styrolmischpolymerisate, Polycapolaktone, natürliche wäßrige Polymerdispersionen und Zellulose und Zellulosederivaten, Hautleime, Knochenleime, Fischleime, Algenleime, bestehen.

18. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 2, 4, 5, 6 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß die reaktiven Dispersionsmittel nach Anspruch 17 noch leitfähige Partikel, wie Silber, Kupfer, Nickel, Graphitpulver, silber-, kupfer-, nickelbeschichtete Glas- oder Keramik-hohlkugeln oder silberbeschichtetes Nickelpulver und stabilisierte Magneteilchen enthalten.

19. Stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen nach Anspruch 1, 9 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß die stoffbindenden Substanzen Ionenaustauschergruppen, Kronenether, Antikörper, Antigene sind und daß die stoffumwandelnden Substanzen Enzyme, Organellen, Viren, Mikroben, Zellen, Algen, Pilze sind.

20. Verfahren zur Herstellung von stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zu den Magneteilchen ein niedrigviskoses Lösungsmittel und ein Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen gibt und durch Einhaltung bestimmter Parameter, wie Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration, eine chemische Bindung der oberflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche der Magneteilchen herstellt, wobei nach erfolgter Reaktion entweder das niedrigviskose Lösungsmittel abgedampft und der entstehende Feststoff im Dispersionsmittel dispergiert oder das Dispersionsmittel zur magnetischen Lösungsmitteldispersion gegeben und das Lösungsmittel abdestilliert wird.

21. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 10 und 16 als Kühlungs-, Lager-, Dämpfungs- und Dichtungsflüssigkeit.

22. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 10 und 16 als Absorptionsflüssigkeit für anorganische und organische Stoffe.

23. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 10

und 16 zur Herstellung von magnetischen Adsorptionsmitteln.

24. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 9 bis 15 und 17 als magnetische Kleb- und Gießharze.

25. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 9 bis 15, 17 und 18 als magnetische Leit- und Abschirmlacke.

26. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 9 bis 15 und 17 für magnetische Anstrichsysteme, insbesondere für magnetische Unterwasseranstriche.

27. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 9 bis 15 für magnetische diagnostische Flüssigkeiten.

28. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 7, 10, 13 und 17 zur Herstellung antimikrobieller magnetischer Flüssigkeiten.

29. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 10 und 16 als Absorptionsmittel für elektromagnetische Strahlung.

30. Verwendung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen gemäß Anspruch 1, 4, 10, 16, 19 und 29 als Absorptionsmittel für elektromagnetische Strahlung zur Erzeugung von Wasserstoff oder Stoffwechselprodukten aus den Magneteilchen gebundenen photochemisch aktiven Substanzen und stoffumwandelnden biologisch aktiven Substanzen.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft stabile magnetische Flüssigkeitszusammensetzungen, die aus feinverteilten superparamagnetischen Teilchen in einem flüssigen Dispersionsmittel und einer für die Stabilisierung und Eigenschaftsmodifizierung ausreichenden Menge eines Gemisches von oberflächenaktiven Substanzen, die mit der Oberfläche der Magneteilchen chemisch verbunden sind, bestehen.

Magnetische Flüssigkeiten sind Dispersionen von sehr kleinen Magneteilchen in Flüssigkeiten, die durch Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen, wie Tensiden, Makromolekülen oder durch chemische Bindung von Stabilisatorsubstanzen auf der Oberfläche der Magneteilchen die Eigenschaft haben, sich unter der Wirkung von Magnetfeldern nicht in Magneteilchen und Flüssigkeit zu trennen.

Die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Flüssigkeiten werden durch die Form, Größe und Menge der Magneteilchen sowie durch die Zusammensetzung des Magnetmaterials und durch die Temperatur bestimmt. Der Durchmesser der Magneteilchen liegt zwischen 5 und 50 nm. Die Auswahl des Dispersionsmittels richtet sich nach den chemischen und physikalischen Bedingungen, denen die magnetischen Flüssigkeiten ausgesetzt sind, d. h. welche mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen bei der Anwendung auftreten können. Prinzipiell kann zwischen nichtreaktiven und reaktiven Dispersionsmitteln unterschieden werden. Soll eine magnetische Flüssigkeit über längere Zeit ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehalten, so verwendet man z. B. hochsiedende Kohlenwasserstoffe, Polyphenyläther, gesättigte Ester oder Silikonöle. Diese Dispersionsmittel haben den Vorteil der

relativen chemischen Beständigkeit und des niedrigen Dampfdruckes.

Soll dagegen eine magnetische Flüssigkeit durch äußere thermische oder chemische Einflüsse ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ändern, so verwendet man reaktive Dispersionsmittel, die z. B. durch Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen in den festen Aggregatzustand überführbar sind. Solche Dispersionsmittel sind z. B. flüssige Polyester-, Urethan-, Epoxydharze.

Die Auswahl der zur Stabilisierung der Magneteilchen notwendigen oberflächenaktiven Substanzen richtet sich vor allen Dingen nach den Eigenschaften der verwendeten Dispersionsmittel und den Anwendungsgebieten der magnetischen Flüssigkeiten. Bei nichtreaktiven magnetischen Flüssigkeiten sollten die oberflächenaktiven Substanzen nur eine funktionelle Gruppe besitzen, die mit der Oberfläche der Magneteilchen in Wechselwirkung tritt. Bei reaktiven magnetischen Flüssigkeiten sollten die oberflächenaktiven Substanzen mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen, wobei eine funktionelle Gruppe zur Wechselwirkung mit der Oberfläche der Magneteilchen und die restlichen funktionellen Gruppen zur Reaktion mit den Dispersionsmitteln dienen sollen.

Bei adsorptionsstabilisierten Magneteilchen können alle Faktoren, die die Struktur und die Zusammensetzung der Stabilisatormolekülschicht beeinflussen, ein Ausflocken der Magneteilchen hervorrufen, besonders wenn Substanzen zugegeben werden, die stärker adsorbiert werden als die Stabilisatorsubstanzen.

Bei chemisch gebundenen Stabilisatorsubstanzen kann ein Ausflocken der Magneteilchen durch starke Adsorptionsmittel nicht vorkommen.

Adsorptionsstabilisierte magnetische Flüssigkeiten sind bekannt, z. B. US 36 20 589, US 37 00 595, US 37 64 540, US 39 17 538, US 40 19 994.

Chemisch stabilisierte magnetische Flüssigkeiten sind in DD 1 60 531 und US 43 56 098 beschrieben. Doch zeigt sich, daß die Struktur der Stabilisatormolekülschicht sehr empfindlich auf Veränderungen der Dispersionszusammensetzung reagiert, d. h. daß die Magneteilchen bei Zugabe von Flüssigkeiten anderer Polarität sedimentieren. Das engt den Bereich der möglichen Anwendungen von magnetischen Flüssigkeiten sehr ein, besonders auf den Gebieten, wo die magnetischen Flüssigkeiten mit anderen destabilisierend wirkenden Substanzen in Kontakt gebracht werden müssen. So z. B. bei der Verwendung als Absorptionsflüssigkeit für Lösungsmitteldämpfe oder als Extraktionsflüssigkeit für flüssige Stofftrennungen. Bei reaktiven magnetischen Flüssigkeiten, wie z. B. bei magnetischen Anstrichsystemen oder magnetischen Kleb- und Giesharzen, werden meist polare Härtungssubstanzen verwendet, die auf die magnetischen Harzflüssigkeiten destabilisierend wirken können.

Der in Anspruch 1 angegebenen Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue und stabilere magnetische Flüssigkeiten herzustellen, um die eingangs angegebenen Nachteile zu vermeiden und neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß ein Gemisch von verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen mit der Oberfläche der Magneteilchen chemisch verbunden wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einer chemischen Bindung eines Gemisches von oberflächenaktiven Substanzen auf einer Feststoffoberfläche unterschiedlich polare Substanzen nahezu statistisch auf der

Oberfläche verteilt gebunden werden, wenn die Reaktion in einem niedrigviskosen Lösungsmittel mittlerer Polarität durchgeführt wird.

Somit lassen sich die sehr kleinen Magneteilchen mit zwei oder mehreren unterschiedlichen oberflächenaktiven Substanzen beschichten. Mindestens eine der oberflächenaktiven Substanzen muß dabei als Stabilisatorsubstanz für die Magneteilchen dienen, um eine stabile magnetische Flüssigkeit herzustellen. Die übrigen oberflächenaktiven Substanzen können der Modifizierung der Dispersioneigenschaften dienen, wie z. B. zur Kopplung von Biomaterialien.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, zwei Stabilisierungssubstanzen unterschiedlicher Polarität auf der Oberfläche der Magneteilchen zu binden, da nun die Empfindlichkeit der Stabilisatormolekülschicht gegen Mischung mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität stark verringert wird. Die so hergestellten magnetischen Flüssigkeiten lassen sich kaum noch durch Flüssigkeiten anderer Polaritäten destabilisieren, so daß sich viele neue Anwendungsgebiete ergeben.

Erfindungsgemäß können neben den zwei Stabilisierungssubstanzen unterschiedlicher Polarität auch noch andere oberflächenaktive Substanzen auf der Oberfläche der Magneteilchen gebunden werden, um besondere physikalische oder chemische Eigenschaft der magnetischen Flüssigkeiten zu erzeugen, wie z. B. eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, eine bessere Vernetzung mit den Dispersionsmitteln bei Kleb- und Gießharzen oder Anstrichsystemen, eine Erzeugung von Ionenaustauschereigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Magneteilchen bestehen z. B. aus  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe, Co, Ni, magnetischen Legierungen und besitzen einen Durchmesser von 5 bis 50 nm.

Die erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Substanzen verfügen über mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, wie z. B. Carboxyl-, Mono-, Di- oder Triphosphat-, Mono-, Di- oder Triphosphorsäurechlorid-, Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, Sulfonat-, Mercaptan-, Silikat-, Borat-, Chromat-, Titanatgruppen, über die sie mit der Oberfläche der Magneteilchen chemisch verbunden sind.

Die Molekülreste der als Stabilisatorsubstanz verwendeten oberflächenaktiven Substanzen müssen mit dem verwendeten Dispersionsmittel mischbar sein und den Magneteilchenabstand so groß halten, daß die kinetische Energie der Magneteilchen größer als die magnetische Wechselwirkungsenergie ist.

Die Molekülreste können schwach polar sein, wie z. B. n- und iso-Alkylgruppen, halogenierte und perhalogenierte Alkylgruppen, aromatische oder kondensiert aromatische Gruppen, Phenylether- und Polyphenylethergruppen, ungesättigte n- und iso-Alkylgruppen oder polar sein, wie z. B. Polyethylenglykol-, Alkoxypolyethylenglykol-, Alkylaryloxypolyethylenglykol-, Aryloxypolyethylenglykol-, Dialkylaryloxypolyethylenglykol-, Polypropylenglykol-, Alkoxypolypropylenglykol-, Alkylaryloxypolypropylenglykol-, Aryloxypolypropylenglykol-, Dialkylaryloxypolypropylenglykol-, Polyethylenglykolpolypropylenglykol-, Alkoxypolyethylenglykolpolypropylenglykol-, Alkylaryloxypolyethylenglykolpolypropylenglykol-, Dialkylaryloxypolyethylenglykolpolypropylenglykol-, Perfluorpolyethylenglykol-, Perfluorpolypropylenglykol-, Perfluorpolyethylenglykolpolypropylenglykolgruppen.

Die oberflächenaktiven Substanzen können aus phosphorsäure- und/oder carboxylgruppenhaltigen

Kohlenhydraten bestehen, wobei Kohlenhydrate aus Monosacchariden, wie Glucose, Fructose, Ribose, Desoxyribose, Inosit, aus Oligosacchariden, wie Saccharose, Raffinose, Gentianose, Malecitolose, Stachyose, Verbascose,

aus Polysacchariden, wie Stärke, Lichenine, Glykogene, Dextrine, Dextrane, Inuline, Fruktosane, Lävane, Mannane, Galaktane, Xylane, Arabane, Pektine, Makropolysaccharide, Glycoproteide, oder aus Polyuridylsäure, Polyglucuronsäure, Polygalacturonsäure, Polymannuronsäure, Alginsäure, oder aus Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure, Poly(styren-Co-maleinsureanhydrid) bestehen.

Die oberflächenaktiven Substanzen können aus stark polaren phosphorsäurehaltigen Biomolekülen, wie z. B. aus Pyridoxalphosphat, Pyridoxaminphosphat, bestehen.

Die oberflächenaktiven Substanzen können aus ionogenen carboxylgruppenhaltigen Molekülen, wie z. B. 4-Carboxybutyltriphenylphosphoniumbromid oder aus ionogenen phosphorsäurehaltigen Molekülen, wie 3-Chlor-2-Phosphorsäurepropyl-trimethylammoniumchlorid, bestehen.

Erfindungsgemäß können die oberflächenaktiven Substanzen über zwei oder mehr reaktive funktionelle Gruppen verfügen, wobei eine funktionelle Gruppe, wie oben erläutert, für die Bindung auf der Oberfläche der Magnetteilchen dient und die restlichen funktionellen Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Amin-, Aldehyd-, Oxiran-, Thiol-, Carboxyl-, 4,6-dichlorazin-, Hydroxamsäure-, Isocyanat-, Acylazid-, Anhydrid-, Diazoniumsalz-, Iminocarbonat-, Vinylgruppen, für die Reaktion mit den Dispersionsmitteln für die Bindung von stoffbindenden oder stoffumwandelnden Substanzen anwendbar sind.

Die erfindungsgemäßen Dispersionsmittel können relativ stabile Flüssigkeiten sein, wie z. B. Paraffinöle, Polyalphaolefine, Alkylaromaten, Dibenzyle, Benzyltoluole, Polyphenylether, Phenylmethylsilikonöle, Methylsilikonöle, Perfluorkohlenwasserstoffe, Polyethylenglykole, Perfluorpolyethylenglykole, Polyethylenpolypropylenglykole, mono- oder di-Alkyloxypolyethylenglykole, mono- oder di-Alkylaryloxypolyethylenglykole, mono- oder di-Alkyloxypolyethylenglykolpolypropylenglykole, gesättigte Diester, gesättigte Monoester, gesättigte Polyolester, Ketone, Ether, Ester, Wasser, oder reaktive Flüssigkeiten sein, wie z. B. Vinylbenzen, Divinylbenzen, Vinylchlorid, Acrylsäure und -derivate, Methacrylsäure und -derivate, Epoxide, Isocyanate, Amine, Polyole, Aminoalkohole, Anhydride, Carbonsäuren, Alkohole, Aldehyde, Phenole, Nitrile, Alkylaminoxypolyglykolether, Alkylsäurealkanolamine, Carbonsäureamine, Aminoether.

Die erfindungsgemäßen Dispersionsmittel können auch flüssige niedermolekulare Oligomere oder Dispersionen und Lösungen von Polymeren, wie Epoxyd-, Alkyd-, Polyurethan-, Polyacrylat-, Polymethacrylat-, ungesättigte und gesättigte Polyester-, Phenol-, Furan-, Vinylester-, Vinylidenchlorid-, Harnstoff-, Kohlenwasserstoff-, Sulfonamid-, Polyvinylacetal-, Polyvinylbutyral-, Polyvinylformalharze, Olefin-Mischpolymerisate, Styrol-Mischpolymerisate, Polycaprolactone, natürliche wäßrige Polymerdispersionen von Cellulose und Cellulosederivaten, Hautleime, Knochenleime, Fischleime, Algenleime.

Erfindungsgemäß sind auch Mischungen, Lösungen und Emulsionen von unterschiedlichen Dispersionsmitteln oder Suspensionen von unterschiedlichen Dispersionsmitteln mit Feststoffen zur Herstellung von ma-

gnetischen Flüssigkeiten, Suspensionen oder Suspensionen einsetzbar. So ist es z. B. vorteilhaft, in magnetische Polymerlösungen leitfähige Partikel, wie z. B. Silber-, Kupfer-, Nickel-, Graphitpulver, silberbeschichtete Nickelpulver, silber-, kupfer-, nickelbeschichtete Glas-, Keramik- oder Kunststoffhohlkugeln einzubringen, um die elektrischen und magnetischen Leitfähigkeiten solcher magnetischen Lack- und Klebmittel zu erhöhen.

Erfindungsgemäß können an die restlichen freien reaktiven Gruppen der mehrfunktionellen oberflächenaktiven Substanzen, die nicht mit der Oberfläche der Magnetteilchen chemisch verbunden sind, stoffbindende oder stoffumwandelnde Substanzen gebunden werden.

Stoffbindende Substanzen sind z. B. Ionenaustauschergruppen, Kronenether, Antikörper, Antigene, stoffumwandelnde Substanzen sind z. B. Enzyme, Organellen, Viren, Mikroben, Zellen, Algen, Pilze.

Erfindungsgemäß können an die restlichen freien reaktiven Gruppen der mehrfunktionellen oberflächenaktiven Substanzen, die nicht mit der Oberfläche der Magnetteilchen chemisch verbunden sind, antimikrobielle Stoffe, wie z. B. Zinn- oder Quecksilber-organische Verbindungen, Tyrosolvin, Gramicidin, Polymyxin, Nystatin, Amphoterin B, gebunden werden.

Die Herstellung der stabilen magnetischen Flüssigkeitszusammensetzungen erfolgt durch Mischen der Magnetteilchen mit dem Gemisch von oberflächenaktiven Substanzen und einem niedrigviskosen Lösungsmittel mittlerer Polarität, wie z. B. Methyl-iso-butylketon, Butylacetat, und anschließender thermischer und oder katalytischer Reaktion der reaktiven funktionellen Gruppen der oberflächenaktiven Substanzen mit den Hydroxyl- oder Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Magnetteilchen.

Die Magnetteilchen lassen sich durch mechanisches Zerkleinern größerer Magnetpartikel, durch thermische Zersetzung von Eisen-, Kobalt- oder Nickelcarbonylen oder durch Fällung von Eisensalzen oder Eisensalzmischungen mit ferritischen Zusammensetzungen mit Laugen herstellen. Die Herstellung solcher Magnetteilchen ist nach dem Stand der Technik bekannt.

An einem Beispiel soll die Herstellung von Magnetit-Pulver erläutert werden.

#### Beispiel 1

270 g Eisen(III)-chlorid und 99 g Eisen(II)-chlorid werden in 500 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,5 gebracht und die Mischung auf 70°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert oder abzentrifugiert und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Die entstehenden Magnetitpartikel können entweder sofort weiterverarbeitet oder schonend bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet werden.

Die Stabilisierung der Magnetteilchen erfolgt je nach Reaktivität der Stabilisatormoleküle bei unterschiedlichen Temperaturen. Das sich bildende Reaktionswasser kann z. B. durch Azeotropdestillation entfernt werden. Nach beendeter Stabilisierung kann das Lösungsmittel abdestilliert und der getrocknete Rückstand im Dispersionsmittel gelöst werden oder das Dispersionsmittel wird zur lösungsmittelhaltigen magnetischen Flüssigkeit gegeben und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert.

## Beispiel 2

10 g  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver werden mit 1,5 g Methoxydekahydratenglykolkarbonsäure und 1 g Isostearinsäure in 100 ml Methyl-iso-butylketon gemischt und 6 Stunden in einer Apparatur mit Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine stabile magnetische Flüssigkeit, die in vielen organischen Dispersionsmitteln dispergierbar ist. Nach Abdestillation des Methyl-isobutylketons bildet sich ein stabilisiertes  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit vielen Dispersionsmitteln mischbar ist, so z. B. mit Diisooctylsebazat oder mit Tetraethylglykoldibutylether.

Die so hergestellten magnetischen Flüssigkeiten stellen sehr stabile Absorptionsflüssigkeiten für die Lösungsmittelrückgewinnung und Absorption von sauren Gasbestandteilen aus Abluft dar.

Elektrisch leitfähige magnetische Flüssigkeiten lassen sich z. B. herstellen, wenn als Stabilisatorsubstanz Dinonylphenoxypolyethylenglykol-Carbonsäure und als ionogene oberflächenaktive Substanz z. B. 4-Carboxybutyl-Triphenylphosphoniumbromid angewendet wird.

## Beispiel 3

10 g Magnetitpulver werden mit 2,5 g Dinonylphenoxypolyethylenglykolkarbonsäure und 0,5 g 4-Carboxybutyl-Triphenylphosphoniumbromid in 100 ml Butylacetat gelöst und 8 Stunden in einer Apparatur mit Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine stabile magnetische Flüssigkeit. Nach dem Abdestillieren des Butylacetats wird der Feststoff im Polyethylenglykol dispergiert. Es bildet sich eine stabile magnetische Flüssigkeit mit um mehrere Zehnerpotenzen erhöhter elektrischer Leitfähigkeit gegenüber reinem Polyethylenglykol.

Reaktive magnetische Flüssigkeiten auf Epoxydharzbasis lassen sich z. B. mit  $\omega$ -Epoxyalkoxypolyethylenglykolphosphat und Tetradekanphosphonat herstellen.

## Beispiel 4

10 g Magnetitpulver werden mit 2 g Tetradekanphosphonat und 1 g  $\omega$ -Epoxyalkoxypolyethylenglykol in 100 ml Methylisobutylketon gemischt und 30 min. unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine stabile magnetische Flüssigkeit. Das Methylisobutylketon wird abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Diepoxybutan gelöst. Es bildet sich eine stabile magnetische Flüssigkeit, die mit Aminen, Anhydriden usw. zu festhaftenden Klebe- und Anstrichfilmen aushärtet.

## Beispiel 5

10 g Magnetitpulver werden mit 2,5 g Dodekaethylglykoldicarbonsäure und 1 g Ölsäure in 100 ml Methylisohexylketon gemischt und 3 Stunden in einer Apparatur mit Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, das Keton unter Vakuum abdestilliert. Der Feststoff ist in verschiedenartigen reaktiven Dispersionsmitteln, wie ungesättigten Polyesterdispersionen, Acrylaten, Methacrylaten zu stabilen magnetischen Flüssigkeiten dispergierbar.

Die erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten können vielseitig Verwendung finden. So z. B. als stabile Lager- und Dichtungsflüssigkeiten in Magnetlagern und Magnetdichtungen. Die magnetische Flüssigkeit nach Beispiel 3 kann neben ihrer Dichtungsfunktion in Com-

puterspindeln auch die auftretende Reibungselektrizität ableiten.

Als Kühlungs- und Dämpfungsflüssigkeit in Lautsprechern, als Kühlflüssigkeit von Linearmotoren hoher Leistung, als magnetische Trennflüssigkeit für die Stofftrennung nach Dichteunterschieden.

Die stabilisierten Magneteilchen von Beispiel 2, 4 und 5 können zur Herstellung magnetischer Kleb- und Gießharze oder Lacke dienen, die durch ihre Eigenschaft in Magnetfeldern bewegt, fixiert und gehärtet werden zu können, vielseitig anwendbar sind. So lassen sich durch den Einsatz strukturierter Magnetfelder auch Klebharzstrukturen erzeugen, die es ermöglichen, sehr einfache Sandwichfolien und -platten in beliebiger Geometrie herzustellen.

Die erfindungsgemäßen reaktiven magnetischen Flüssigkeiten können zur Herstellung magnetischer Polymergele als Träger stoffbindender oder stoffumwandelnder Substanzen eingesetzt werden. Solche magnetischen Polymergele sind den bekannten magnetischen Polymerteilchen überlegen, da hier die Magneteilchen über die reaktiven oberflächenaktiven Substanzen chemisch mit dem Polymernetzwerk verbunden sind, also nicht aus den gut durchströmbaren Polymergele herausgelöst werden können. So lassen sich auch sehr schwach vernetzte gut durchströmbare magnetische Polymergele herstellen, in die große biologisch aktive Substanzen, wie z. B. Enzyme, Organellen, Mikrokoben, Viren oder Zellen, eingebaut oder an das Polymergitter durch bekannte Immobilisierungsverfahren chemisch gebunden werden können.

Es lassen sich auch basische oder saure Ionenaustauschergele herstellen, indem in der magnetischen Flüssigkeit z. B. Acrylsäure, Natriummethylsulfonat oder 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthalten sind, die bei der Vernetzung in die entstehende Matrix eingebaut werden.

Magnetische Lacke mit stabilisierten Magneteilchen nach Beispiel 4 gestatten die Herstellung von magnetischen Unterwasseranstrichen auf Epoxydharzbasis. Solche magnetischen Lacke lassen sich unter Magnetfeldeinwirkung auf zu schützende Bauteile oder Schiffsteile aufbringen. Lose haftende Feststoffteilchen oder Wasserschichten werden von der Oberfläche der Feststoffe verdrängt, da an der Phasengrenze zwischen der superparamagnetischen Flüssigkeit und den diamagnetischen Feststoffteilchen oder Wasser in inhomogenen Magnetfeldern starke Abstoßungskräfte auftreten.

Verwendet man stabilisierte Magneteilchen von Beispiel 3 zur Herstellung von magnetischen Kleb- und Gießharzen oder Lacken, so erhalten solche Systeme eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit, die durch das Pigmentieren mit elektrisch leitfähigen Pulvern, wie oben beschrieben, noch wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeiten erhalten können. Setzt man zur Leitfähigkeitserhöhung Nickelpulver oder versilbertes Nickelpulver ein, so lassen sich mit Hilfe von Magnetfeldern die Pigmentsuspensionen stark verdichten, was zu einer Leitfähigkeitserhöhung infolge Kontaktverbesserung zwischen den Pigmentteilchen führt. Über die Pigmentkonzentration und die angelegte magnetische Feldstärke kann der Widerstand solcher Leitlacke auf Leiterplatten oder elektrischen Bauelementen gezielt eingestellt oder variiert werden, was z. B. für die Dickschichttechnik von Bedeutung ist.

Ein weiterer Vorteil dieser magnetischen Kleb- und Gießharze oder Lacke ist die gute abschirmende Wirkung gegen elektrische und magnetische Felder.



Verwendet man nach Beispiel 2 hergestellte stabilisierte Magneteilchen mit unterschiedlichen Stabilisierungssubstanzen, so lassen sich die verschiedenartigsten magnetischen Absorptionsflüssigkeiten herstellen. Sie besitzen neben den für die verwendeten Dispersionsmittel typischen Löseeigenschaften noch ausgeprägte Adsorptionseigenschaften, denn die auf den Magneteilchen gebundenen oberflächenaktiven Substanzen bilden eine große Oberfläche von ca. 100 m<sup>2</sup>/g Feststoff aus, an der gelöste Substanzen adsorptiv gebunden werden können. Verwendet man als oberflächenaktive Substanzen ein Gemisch aus polaren und unpolaren Substanzen, so können sowohl polare als auch unpolare Stoffe adsorbiert werden, was z. B. bei einem normalen polaren Dispersionsmittel nicht realisierbar ist.

Solche magnetischen Flüssigkeiten können für die Stofftrennung eingesetzt werden, indem die magnetische Flüssigkeit im zu trennenden Stoffgemisch verteilt und unter Magnetfeldeinwirkung nach erfolgter Ab- und Adsorption wieder aus dem Stoffgemisch abgetrennt und regeneriert werden kann.

Mischt man nach Beispiel 2 hergestellte leicht verdampfbare magnetische Flüssigkeiten mit bekannten großflächigen Adsorptionsmitteln, wie z. B. Aktivkohle, Silicagel, Molekularsiebe, Aluminiumoxid, und verdampft das Lösungsmittel, so entstehen magnetische Adsorptionsmittel, bei denen große Bereiche der inneren Oberfläche mit stabilisierten Magneteilchen bedeckt sind. Aufgrund der auf der Oberfläche der Magneteilchen gebundenen oberflächenaktiven Substanzen können je nach Art und Mengenverhältnis der oberflächenaktiven Substanzen die Adsorptionseigenschaften in weiten Grenzen variiert werden.

Die nach Beispiel 2 hergestellten stabilisierten Magneteilchen lassen sich in physiologische Kochsalzlösung dispergieren und als diagnostische Flüssigkeiten für die in vitro NMR-, Röntgen- oder Ultraschall-Diagnose anwenden, da die Magneteilchen die Relaxationszeiten resonanzfähiger Atomkerne verringern, Röntgenstrahlung absorbieren und Ultraschallwellen streuen. Sie lassen sich auch für die in vitro Diagnose als Träger für stoffbindende oder stoffumwandelnde Stoffe einsetzen, wobei hier die günstigen verfahrenstechnischen Eigenschaften der Bewegung, Fixierung und Abtrennung der Magneteilchen durch äußere Magnetfelder zu Anwendung kommen.

Bindet man auf der Oberfläche der Magneteilchen neben den Stabilisierungssubstanzen noch antimikrobielle oberflächenaktive Substanzen, wie z. B. zinn- oder quecksilberorganische Verbindungen, so erhalten die magnetischen Flüssigkeiten antimikrobielle Eigenschaften. Solche Flüssigkeiten können z. B. als Dichtungsflüssigkeit für Bio-Reaktoren oder als Entkeimungsmittel eingesetzt werden.

Magneteilchen, die nach Beispiel 1 hergestellt wurden, besitzen ein sehr gutes Absorptionsvermögen für elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und nahen IR-Bereich. Sie sind deshalb gut zur Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten als Absorptionsflüssigkeit von Sonnenstrahlung geeignet. Bindet man photochemisch aktive Substanzen, wie z. B. Tris (2,2'-bipyridyl)ruthenium II-Komplexe und 1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridiniumdichlorid, oder stoffumwandelnde biologisch aktive Systeme, wie z. B. Organellen, Mikroben, Algen, Zellen, an die reaktiven Gruppen der mit der Oberfläche der Magneteilchen verbundenen oberflächenaktiven Substanzen, so lassen sich diese magnetischen Absorber zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in Was-

serstoff oder andere Umwandlungsprodukte verwenden, wobei die magnetischen Teilchen durch Magnetfelder fixiert, bewegt oder von der wäßrigen Phase separiert werden können.

- Leerseite -

ORIGINAL DESTROYED